

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-107583

(43)Date of publication of application : 19.04.1990

(51)Int.Cl.

C04B 41/64

(21)Application number : 63-257101

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 14.10.1988

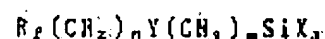
(72)Inventor : NISHIHARA AKIRA  
YAMASHITA YUKIYA  
HAYASHI TOSHIHARU

## (54) BUILDING MATERIAL SUBJECTED TO WATER AND OIL REPELLING TREATMENT

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve weather and water resistances, contamination and frost damage resistances and antimold property by carrying out treatment with a specified water and oil repellent.

CONSTITUTION: The surfaces of building materials such as a cement-based joint mixture, an ALC board, a slate, a calcium silicate board, a cement-based molded body, cement mortar and a concrete base are coated with a soln. contg. a fluorine-contg. silane compd. represented by the formula [where Rf is 1-20C perfluoroalkyl, each of n and m is 0-3, Y is -CH2-, -CH2O-, -NR-, -CO2-, -CONR-, -S-, -SO3- or -SO2NR- (R is H or 1-8C alkyl) and X is Cl, Br, OCH3 or OC2H5] as a water and oil repellent to adhere the repellent by 0.001-20wt.%.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-107583

⑮ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月19日

C 04 B 41/64

6359-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 撥水撥油処理建築材料

⑰ 特 願 昭63-257101

⑱ 出 願 昭63(1988)10月14日

⑲ 発 明 者 西 原 明 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 山 下 行 也 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 林 年 治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

## 明 細 書

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は含フッ素シラン化合物からなる撥水撥油剤で処理された耐候性、耐汚染性、耐水性、耐凍害性等耐久性及び防カビ性に優れた建築用材料に関する。さらに詳しくは、撥水撥油性のセメント系目地材、ALC板、スレート板、ケイ酸カルシウム板、スレート板、セメント系成形体、セメントモルタル、コンクリート下地およびこれらに塗布する塗料に関する。

(従来の技術と問題点)

一般に建築用下地材、例えば ALC板、セメントモルタル面、コンクリート面、スレート板、珪カル板は、吸水率が高く、吸水によりしみ、汚れを生じ易い。特に ALC板、スレート板等は吸水により強度が低下するため意匠上あるいは基板保護のため塗装されることが多く未塗装で使用されることは少ない。この塗装面について塗膜の耐久性が不十分であると劣化により、剥離、ふくれ等を生じ、塗膜だけでなく下地の欠け、脱落、脆弱化を

## 1. 発明の名称

撥水撥油処理建築材料

## 2. 特許請求の範囲

1. 一般式  $R_f(CH_2)_nY(CH_2)_mSiX_3(I)$  [式中  $R_f$  は  $C_{1-3}$  のペルフルオロアルキル基、 $n$  および  $m$  は 0 ~ 3 の整数、 $Y$  は  $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR-$  ( $R$  は H または  $C_{1-3}$  のアルキル基)、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ ] で表わされる含フッ素シラン化合物からなる撥水撥油剤で処理された撥水撥油処理建築材料。

2. 第1請求項の撥水撥油剤で処理された撥水撥油性のセメント系目地材、ALC板、スレート板、ケイ酸カルシウム板、スレート板、セメント系成形体、セメントモルタル、コンクリート下地およびこれらに塗布する塗料。

3. 第1請求項の撥水撥油剤が 0.001~20重量% 付着している第2請求項の建築材料。

引き起こす。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記のような建築材料の劣化を引き起こす原因は何れも水が介在しており、多くの場合水を介して劣化が生ずる。従って建築材料に撥水性を付与すれば材料自体の成分を変更せずに、耐久性を要求される箇所に使用可能な材料を得ることができる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は一般式 $R_f(CH_2)_nY(CH_2)_mSiX_3$  (I) [式中 $R_f$ は $C_{1-20}$ のペルフルオロアルキル基、 $n$ および $m$ は0～3の整数、 $Y$ は $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR-$  ( $R$ は $H$ または $C_{1-20}$ のアルキル基)、 $X$ は $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ ]で表わされる含フッ素シラン化合物からなる撥水撥油剤で処理された撥水撥油処理建築材料を提供する。

本発明において対象とする建築材料は、セメント系目地材、ALC板、スレート板、ケイ酸カルシウム板、スレート板、セメント系成形体、セメン

重量%好ましくは0.1～10重量%の溶液で用いられる。含フッ素シランカップリング剤の濃度が0.01重量%以下でも数回重ね塗りすることにより十分な撥水、撥油効果を得ることができる。20重量%以上であると塗りむらが生じたり、乾燥に長時間を必要とする。また吸水率の高い建築用材料例えば無機系材料に塗布する場合はより優れた吸水防止効果を付与するため、重ね塗りを繰り返すのが好ましい。溶剤としてはハロゲン化炭化水素、アルコール、エーテル等の有機溶媒が好ましく、無水かまたは必要に応じてアミンまたは酸の水溶液を少量添加したものが使用される。ここで用いられるアミンは一級、二級および三級アミンのいずれでもよいが特に一級アミンが有効である。これらのアミンまたは酸の水溶液の中で、含フッ素シラン化合物のトリハロゲノシリル基またはトリアルコキシシリル基が水によって加水分解されトリヒドロキシシリル基を形成し材料の表面附近に存在する極性基 (例えば水酸基、カルボキシ基等) との間で水素結合もしくは脱水縮合して化学結合

トモルタル、コンクリート下地およびこれらに塗膜を施した材料等多くの建築材料が含まれる。

本発明において撥水撥油剤の主剤をなす含フッ素シラン化合物は一般式(I)で表わされる化合物であり、好ましくは一般式 $C_8F_{17}SO_2NR(CH_2)_3SiX_3$  (II) (式中 $R$ は $H$ または $C_{1-20}$ のアルキル基、 $X$ は $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ )で表わされる含フッ素シラン化合物である。一般式(II)で表わされる化合物は直鎖のスルホニル基と側鎖のアルキル基により、溶剤との相溶性が高く、建築材料に塗布した場合の塗布膜の均一性が高い。さらにペルフルオロアルキル基が均一に外表面に配向して優れた疎水性を示し、少量で水の浸透を防ぐ作用を有する。

本発明において、一般式(I)もしくは(II)で表わされる含フッ素シラン化合物の塗布量は0.001～20重量%の範囲が好適である。0.001重量%以下であると撥水撥油性の効果が小さく、20重量%で効果が飽和し処理剤の無駄となる。

本発明に用いられる含フッ素シラン化合物は、通常溶剤で希釈して塗布する希釈濃度は0.01～20

を生じ強い吸着作用を示す。

本発明において含フッ素シラン化合物からなる撥水撥油剤による建築材料の処理方法は、含フッ素シラン化合物の溶液を材料の表面に塗布するかまたは溶液中に材料を浸漬した後乾燥することにより行なわれる。

〔発明の効果〕

本発明による含フッ素シラン化合物で表面処理された建築用材料は防カビ性、耐汚染性、耐水性、耐凍害性、耐白華性等に優れる。特にスルホニル基と側鎖にアルキル基をもった(II)式で表わされる含フッ素シラン化合物は優れた特性を発揮する。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を示す。

#### 実施例1

陶器タイル、磁器タイルの目地材としてセメント100重量部、砂300重量部、水60重量部、メチルセルローズ0.2重量部を混練して、コンクリートブロック(30×30×5cm)に5mmの厚さでコテ塗りし、2週間湿空養生後含フッ素シラン化合物

$C_6F_{11}SO_2N(CH_2)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$  をエタノールで5%に希釈して塗布し乾燥して試験体とした。その試験体の下5cmを水に浸漬して湿度95%、室温35℃にてカビ、コケの発生を観察した。その結果3ヶ月を経過してもカビ、コケは発生しなかった。

## 比較例1

実施例1で作成したセメント下地をシラン化合物として $CH_3Si(OCH_3)_3$ をエタノールで5%に希釈して塗布し、乾燥後実施例1と同条件で、試験したところ3ヶ月後にカビを発生した。

## 実施例2

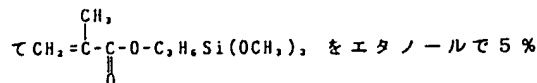
アクリル系エマルジョン(大日本インキ工業(株)製EC720)40重量部、酸化チタン25重量部、オレイン酸ナトリウム0.2重量部、メチルセルロース0.3重量部、水35重量部を混合してエマルジョン系塗料を作成し、この塗料を150×50×3mmのスレート板に塗布し、乾燥後含フッ素シラン化合物 $C_6F_{11}SO_2N(CH_2)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ をエタノールで0.1%に希釈して1回塗布し試験体とした。

その試験体の表面、側面をシールして屋外曝露

量部、メチルセルロース0.4重量部、水50重量部、赤色酸化鉄1.0重量部を混合してシリカ系塗料を作成し、この塗料を150×150×3mmのスレート板に塗布し、乾燥後含フッ素シラン化合物 $C_6F_{11}SO_2N(CH_2)(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ をエタノールで5%に希釈して1回塗布して試験体とした。その試験体の裏面、側面をシールして下半分を水に浸漬して塗装面のふくれ、剥離等を観察した。その結果3ヶ月を経過しても塗膜にふくれ、剥離等の変化はなく、また境界面での汚れもほとんどなかった。

## 比較例3

実施例4で作成した塗装面にシラン化合物とし



に希釈して塗布し乾燥後実施例4と同条件で水に半分浸漬したところ3ヶ月後には水と境界面付近で剥離した。

## 実施例5

ALC板(150×40×40mm)を含フッ素シラン化合物

して塗装面のふくれ、剥離、汚れ等を観察した。その結果1ヶ年経過しても塗装面のふくれ、剥離、汚れ等の変化はみられなかった。

## 比較例2

実施例2で作成した塗装面にシラン化合物として $CH_3CONHC_6H_5Si(OCH_3)_3$ をエタノールで5%に希釈して塗布し、乾燥後、実施例2と同条件で1ヶ年屋外曝露を行ったところ塗装面のふくれ、剥離等はみられなかったが、著しく汚染されていた。

## 実施例3

実施例2で作成した塗装面に

$C_6F_{11}-COO-CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ で表わされる含フッ素シラン化合物をエタノールで5%に希釈し塗布し乾燥後、実施例2と同条件で1ヶ年屋外曝露を行ったところ塗装面のふくれ、剥離等はみられなかったが、わずかに汚染された程度であった。

## 実施例4

コロイダルシリカ(日産化学(株)製スノーテックスC)20重量部、酸化チタン10重量部、炭酸カルシウム20重量部、オレイン酸ナトリウム0.2重

$C_6F_{11}SO_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ の10%エタノール溶液に全面浸漬し、含浸させた後乾燥して試験体とした。その試験体を水に全面浸漬して-20℃2時間、30℃2時間、1日2サイクルで凍結融解試験を行ない試験体の割れ、欠け等を観察した。その結果20サイクルでは割れ、欠け等の変化はみられず、50サイクルで一部欠けを生じた。

## 比較例4

実施例5で用いたALC板を

$C_6F_{11}CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3Si(OCH_3)_3$ で表わされる含フッ素シラン化合物をエタノールで10%に希釈した液に浸漬し、含浸させた後、乾燥して実施例5と同条件で試験を行ったところ凍結融解20サイクルでは割れ欠け等の変化はみられなかったが40サイクルで一部亀裂を生じ、50サイクルで破壊した。

## 比較例5

実施例5で用いたALC板をシラン化合物

$C_6H_5Si(OCH_3)_3$ の10%エタノール溶液に全面浸漬し、実施例5と同じ試験を行なったところ、凍結

融解20サイクルで欠けを生じ、30サイクルで破壊した。

#### 実施例 6

スレート板(300×300×5mm)に含フッ素シラン化合物 $C_6F_{11}SO_2N(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$ の10%エタノール溶液を1回塗布し、乾燥後JISA6910に準じて透水試験を行った。その結果24時間経ても吸水量は0で変化がなかった。

#### 比較例 6

実施例6で用いたものと同じスレート板について含フッ素シラン化合物による処理を行わずに実施例6と同じ試験を行なったところ、1時間で吸水量が30ccを越えた。

#### 実施例 7

セメント100重量部、砂200重量部、水40重量部を混練して200×100×10mmのセメント成形体を作製し、室温で1日養生後、含フッ素シラン化合物 $C_6F_{11}SO_2N(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2$ の5%エタノール溶液を1回塗布し、乾燥後裏面側面をシールして温度5℃、湿度95%の条件で表面の自華現象に

ついて観察した結果1ヶ月を経過してもみられなかった。

#### 比較例 7

実施例7で作成したセメント成形体について含フッ素シラン化合物による処理をしないで実施例7と同一の試験を行なったところ、1週間後に表面が白くなり白華現象がみられた。

特許出願人 三菱金属株式会社

代理人 弁理士 松井政広 他1名